

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

①1 N° de publication :

2.142.050

(A utiliser que pour  
le classement et les  
commandes de reproduction.)

②1 N° d'enregistrement national

72.21899

(A utiliser pour les paiements d'annuités,  
les demandes de copies officielles et toutes  
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

①3  
DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION

1<sup>re</sup> PUBLICATION

②2 Date de dépôt ..... 16 juin 1972, à 16 h 26 mn.  
④1 Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 4 du 26-1-1973.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.) C 08 g 47/00.

⑦1 Déposant : Société dite : GENERAL ELECTRIC COMPANY, résidant aux États-Unis  
d'Amérique.

Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Cabinet Plasseraud, Devant, Gutmann, Jacquelin, Lemoine.

⑤4 Compositions vulcanisables auto-liantes.

⑦2 Invention de :

③3 ③2 ③1 Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le  
16 juin 1971, n. 153.810 aux noms de Melvin Dale Beers, Abe Berger et Harvey Paul  
Shaw.*

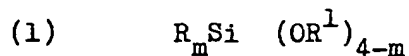
La présente invention concerne des organopolysiloxanes fluides auto-liants, qui sont capables de donner par vulcanisation à la température ambiante des matières caoutchouteuses et elle vise également des agents de réticulation, d'allongement de chaîne et de terminaison de chaîne qu'on utilise dans de telles compositions.

Les matières vulcanisables à la température ambiante (qu'on désigne habituellement par "matières VTA") comprennent un polymère linéaire et un agent de réticulation. Les matières VTA de la technique antérieure, qui ont connu un succès industriel certain et possèdent une résistance à la traction suffisante, n'adhèrent pas à un degré suffisant aux substrats. Une partie de l'état de la technique relatif aux matières VTA est décrite dans les brevets E.U.A. N° 3.294.759 et N° 3.534.067. L'état de la technique concernant des compositions d'isocyanurates de silyle et leur préparation est notamment décrit dans les brevets E.U.A. N° 3.494.951 et N° 3.517.001.

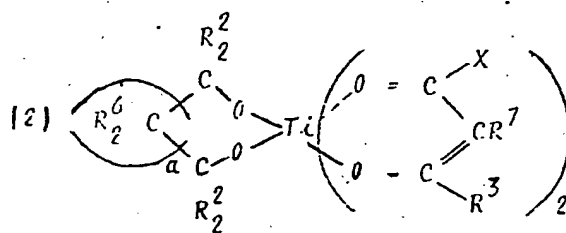
Les matières VTA auto-liantes, qui font l'objet de la présente invention, comprennent :

- un polyorganodisiloxane à arrêt de chaîne par un groupement silanol,

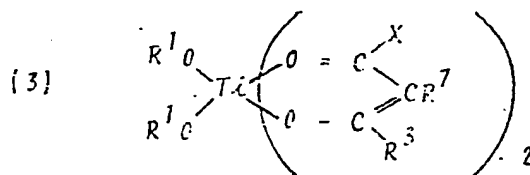
- au moins un silane représenté par la formule :



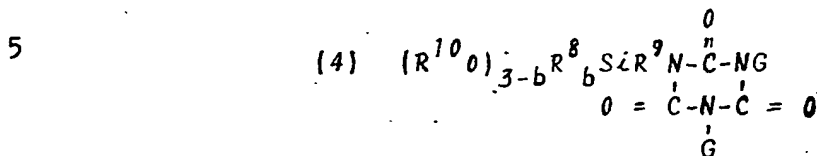
- au moins un chélate de titane à titre de catalyseur choisi parmi les composés répondant aux formules:



et



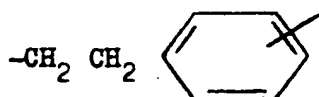
- et un agent d'amélioration d'adhérence répondant à la formule :



10 formules dans lesquelles, G est choisi parmi les radicaux  $R^8$ , les radicaux  $(R^{10}O)_{3-b}R^8_bSiR^9$ , les radicaux styryle, vinyle, allyle, chlorallyle et cyclohexényle ; R est un radical ne contenant pas plus de 8 atomes de carbone environ qui est choisi parmi les radi-  
 15 caux hydrocarbyle, halogénohydrocarbyle et cyano-alcoyle (inf.) ;  $R^1$  est un radical ne contenant pas plus de 8 atomes de carbone environ qui est choisi les radicaux hydrocarbyle, halogénohydrocarbyle et cyano-alcoyle (inf.) ;  $R^2$  est un radical choisi parmi l'hydrogène, les groupes hydrocarbyle ne contenant pas plus de 8 atomes de carbone  
 20 environ, carboxyalcoyle et halogénohydrocarbyle ne contenant pas plus de 8 atomes de carbone environ, et le nombre total d'atomes de carbone dans le groupe alcanedioxy, substitué par les radicaux  $R^2$  et  $R^6$  n'est pas supérieur à 18 ;  $R^3$  est un radical ne contenant pas plus de 8 atomes de carbone environ qui est choisi parmi les radi-  
 25 caux hydrocarbyle, halogénohydrocarbyle et cyano-alcoyle (inf.) ;  $R^6$  peut être choisi parmi les mêmes radicaux que  $R^2$  et peut être en outre un groupe alogéno, cyano, nitro, ester carboxylique, acyle ou hydrocarbyle substitué par un groupe halogéno, cyano, nitro, ester carboxylique ou acyle ;  $R^7$  représente un atome d'hydrogène, un radical hydrocarbyle ne contenant pas plus de 8 atomes de carbone environ, un  
 30 radical halogénohydrocarbyle ne contenant pas plus de 8 atomes de carbone environ ou un radical acyle ne contenant pas plus de 8 atomes de carbone environ, ou bien conjointement avec  $R^3$ , il peut former ensemble avec les atomes de carbone auxquels ces deux radicaux  
 35 sont rattachés, des substituants hydrocarbonés cycliques ne contenant pas plus de 12 atomes de carbone environ, ou encore des substituants hydrocarbonés cycliques substitués par des radicaux cnloro, nitro, acyle, cyano ou ester carboxylique ;  $R^8$  est un radical choisi parmi les mêmes radicaux hydrocarbyle et halogénohydrocarbyle que R ;  
 40  $R^9$  est un radical divalent choisi parmi des radicaux alcoylène-ary-

lène tels que

5



- etc ; des radicaux alcoylène tels que éthylène, propylène, butylène, etc ; des radicaux cycloalcoylène tels que cyclopropylène, cyclobutylène, cyclopentylène, cyclohexylène, etc, ainsi que des radicaux
- 10  $\text{R}^9$  halogénés tels que 1-chloréthylène, etc ;  $\text{R}^{10}$  est un radical choisi parmi les mêmes radicaux hydrocarbyle, halogénohydrocarbyle et cyano-alcoyle(inf) que le radical R ; X est un radical ne contenant pas plus de 8 atomes de carbone environ choisi parmi les radicaux hydrocarbyle, halogénohydrocarbyle, cyano-alcoyle, alcoxy, ha-
- 15 logénoalcoxy, cyanoalcoxy et amino ;  $\underline{m}$  représente un nombre de 0 à 3 et sa valeur moyenne par rapport au nombre total de groupes silanes dans la composition est comprise en 0 et 1,99 ;  $\underline{a}$  est un nombre de 0 à 8 ; et  $\underline{b}$  est un nombre de 0 à 3.

- Le terme hydrocarbyle utilisé dans la présente description désigne un hydrocarbure dont un atome d'hydrogène a été enlevé, c'est-
- 20 à-dire un radical hydrocarbure monovalent.

On a déjà dit que l'abréviation VTA désigne une matière vulcanisable à la température ambiante.

- Dans la construction et la fabrication de composants électro-
- 25 niques, les problèmes du manque d'adhérence, de la nécessité de mélanger les ingrédients immédiatement avant usage, de la corrosion et de l'épaississement suivi d'une fluidification au bout d'un certain temps, problèmes qui se posent avec les compositions VTA de la technique antérieure, n'existent plus avec les produits de la pré-
- 30 sente invention. En effet, les compositions VTA, selon l'invention, n'ont pas besoin d'être mélangées immédiatement avant usage, restent stables pendant des périodes indéfinies, n'épaississent pas notablement au moment du mélange des ingrédients et ne provoquent pas de corrosion quand on les utilise dans des circuits électroniques.

- 35 Dans la formule de l'agent de réticulation utilisé dans l'invention, c'est-à-dire la formule :



- R et  $\text{R}^1$  peuvent être par exemple, des radicaux aryle mononucléaires,
- 40 tels que phényle, benzyle, tolyle, xylle et éthylphényle ; des

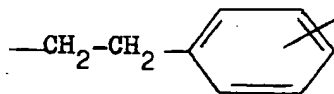
radicaux aryle, mononucléaires substitués par un halogène, tels que 2,6-dichlorophényle, 4-bromophényle, 2,5-difluorophényle, 2,4,6-trichlorophényle et 2,5-dibromophényle ; des radicaux alcoyle tels que méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, s-butyle, isobu-  
 5 tyle, t-butyle, amyle, hexyle, heptyle, octyle ; des radicaux alcé-  
 nyle tels que vinyle, allyle, n-butényle-1, n-pentényle-2, n-hexény-  
 le-2, 2,3-diméthylbutényle-2, n-heptényle ; un radical alcynyle tel  
 que propargyle ou 2-butyne ; un radical haloalcoyle tel que chlo-  
 rométhyle, iodométhyle, bromométhyle, fluorométhyle, chloréthyle,  
 10 iodoéthyle, bromoéthyle, fluoroéthyle, trichlorométhyle, di-iodoé-  
 thyle, tribromoéthyle, trifluorométhyle, dichloroéthyle, chloro-n-  
 propyle, bromo-n-propyle, iodoisopropyle, bromo-n-butyle, bromo-t-  
 butyle, 1,3,3-trichlorobutyle, 1,3,3-tribromobutyle, chloropentyle,  
 bromopentyle, 2,3-dichloropentyle, 3,3-dibromopentyle, chlorohexyle,  
 15 bromohexyle, 1,4-dichlorohexyle, 1,3-dibromohexyle et bromooctyle ;  
 un radical halogénoalcényle tel que chlorovinyle, bromovinyle, chlo-  
 roallyle, bromoallyle, 3-chloro-n-butényle-1, 3-chloro-n-pentényle-  
 1, 3-fluoro-n-heptényle-1, 1,3,3-trichloro-n-heptényle-5, 1,3,5-  
 trichloro-n-octényle-6, 2,3,3-trichlorométhylpentényle-4 ; un radi-  
 20 cal halogénoalcynyle tel que chloropropargyle ou bromopropargyle ;  
 un radical cycloalcoyle, cycloalcényle ou cycloalcoyle et cycloal-  
 cényle substitués par un groupe alcoyle ou halogène, comme cyclo-  
 pentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, cyclooctyle, 6-méthylcyclohexy-  
 le, 3,4-dichlorocyclohexyle, 2,6-dibromocycloheptyle, 1-cyclopenté-  
 25 nyle, 3-méthyl-1-cyclopentényle, 3,4-diméthyl-1-cyclopentényle, 5-  
 méthyl-5-cyclopentényle, 3,4-dichloro-5-cyclopentényle, 5-(t-butyl)  
 1-cyclopentényle, 1-cyclohexényle, 3-méthyl-1-cyclohexényle, 3,4-  
 diméthyl-1-cyclohexényle ; et un radical cyano-alcoyle inférieur  
 tel que cyanométhyle, bêta-cyanoéthyle, gamma-cyanopropyle, delta-  
 30 cyanobutyle et gamma-cyanoisobutyle.

Dans les formules (2) et (3) des composants chélatés,  $R^1$  peut  
 être tel que défini précédemment,  $R^2$  peut être un radical hydrocar-  
 byle ou halogénohydrocarbyle choisi parmi ceux énumérés à propos de  
 R, ou un atome d'hydrogène. D'autre part,  $R^2$  peut être un radical  
 35 carboxyalcoyle de formule  $R^8CO_2-$ , dans laquelle  $R^8$  est choisi par-  
 mi les mêmes radicaux que R et peut être lié au groupe  $CO_2$  par  
 l'intermédiaire du carbone carbonyle ou d'un atome d'oxygène du  
 groupe carboxyle ;  $R^3$  peut être un radical hydrocarbyle, halogéno-  
 hydrocarbyle ou cyanoalcoyle, parmi ceux énumérés à propos de R ;  
 40  $R^6$  est un radical ne contenant pas plus de 8 atomes de carbone en-

viron et peut être choisi parmi les mêmes radicaux que  $R^2$ , ou il peut être un groupe halogéno, cyano, nitro, ester carboxylique acyle ou un groupe hydrocarbyle substitué par un groupe halogéno, cyano, nitro, ester carboxylique ou acyle, le groupement hydrocarbyle substitué pouvant provenir de ceux qui ont été énumérés à propos de R et la partie hydrocarbyle de l'ester carboxylique ou du radical acyle peut également être l'un de ceux qui ont été énumérés au sujet de R ;  $R^7$  représente un atome d'hydrogène, un radical hydrocarbyle ne contenant pas plus d'environ 8 atomes de carbone qui est choisi parmi ceux indiqués à propos de R, un radical halogénohydrocarbyle ne contenant pas plus d'environ 8 atomes de carbone choisi parmi ceux énumérés à propos de R, un radical acyle ne contenant pas plus d'environ 8 atomes de carbone et dont la partie hydrocarbyle est l'une de celles indiquées à propos de R. En outre,  $R^7$  conjointement avec  $R^3$  peut former, avec les atomes de carbone auxquels ces deux radicaux sont liés, des substituants hydrocarbonés cycliques ne contenant pas plus d'environ 12 atomes de carbone, ou des substituants cyclohydrocarbonés substitués eux-mêmes par des groupes chloro, nitro, acyle, cyano ou ester carboxylique, la partie hydrocarbyle de l'ester carboxylique et du radical acyle étant choisie parmi les radicaux hydrocarbyle indiqués au sujet de R ; X peut être un radical hydrocarbyle, halogénohydrocarbyle ou cyano-alcoyle choisis parmi ceux énumérés à propos de R. En outre, X peut être un radical ne contenant pas plus d'environ 8 atomes de carbone choisi parmi les groupes alcoxy, halogénoalcoxy et cyano-alcoxy ou des groupes amino. Les groupes représentés par X peuvent être méthoxy, éthoxy, butoxy, propoxy, pentoxy ou heptoxy, ou encore des groupes halogénoalcoxy tels que chlorométhoxy, iodométhoxy, bromométhoxy, fluorométhoxy, chloroéthoxy, iodoéthoxy, bromoéthoxy, fluoroéthoxy, trichlorométhoxy, diiodoéthoxy, dibromométhoxy, trifluorométhoxy, dichloroéthoxy, chloro-n-propoxy, bromo-n-propoxy, iodoisopropoxy, bromo-n-butoxy, bromo-t-butoxy, 1,3,3-trichlorobutoxy, 1,3,3-tribromobutoxy, chloropentoxy, bromopentoxy, 2,3-dichloropentoxy, 3,3-dibromopentoxy, chlorohexoxy, bromohexoxy, 2,4-dichlorohexoxy, 1,3-dibromohexoxy, 1,3,4-trichlorohexoxy, chlorohexoxy, chloroheptoxy, bromoheptoxy, fluoroheptoxy, 1,3-dichloroheptoxy, 1,4,4-trichloroheptoxy, 2,4-dichlorométhylheptoxy, chlorooctoxy, bromooctoxy, iodoctoxy, 2,4-dichlorométhylhexoxy, 2,4-dichlorooctoxy, 2,4,4-trichlorométhylpentoxy et 1,3,5-tribromooctoxy ; le groupe cyano-alcoxy peut être cyano-méthoxy, bêta-cyanoéthoxy,

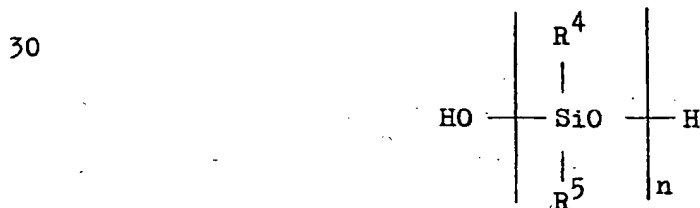
gamma-cyanopropoxy, delta-cyanobutoxy, gamma-cyanoisobutoxy, bêta-cyanopropoxy et alpha-cyanobutoxy ; les parties hydrocarbyle du groupe amino peuvent être choisies parmi les groupes indiqués à propos de R et la partie amino peut être notamment le radical diéthylamino, méthylamino, diisopropylamino, octylamino ou éthylbutylamino.

Dans la formule (4) de l'agent d'amélioration d'adhérence, R<sup>8</sup> peut être un radical hydrocarbyle ou halogénohydrocarbyle choisi parmi ceux énumérés à propos de R ; un groupe phényle, tolyle, chlorophényle, xyle, naphtyle, chloronaphtyle, phényléthyle ou benzyle, un radical cycloalcoyle de 4 à 7 atomes de carbone tel que le radical cyclooctyle, cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle et les radicaux alcoyle inférieur. Les radicaux R<sup>9</sup> peuvent être des radicaux alcoylène-arylène, tels que :



20 etc ; des radicaux alcoylène tels que l'éthylène, propylène, butylène, etc ; des radicaux cycloalcoylène tels que le cyclopropylène, cyclobutylène, cyclopentylène, cyclohexylène, etc ; les radicaux R<sup>9</sup> peuvent également être halogénés, par exemple un radical 1-chloréthylène, etc ; R<sup>10</sup> peut être choisi parmi les mêmes radicaux hydro-  
25 carbyle, halogénohydrocarbyle et cyano-alcoyle inférieur que pour R.

Les polydiorganosiloxanes à groupes terminaux silanol qui peuvent être utilisés dans les compositions VTA selon l'invention, sont représentés par la formule :



35 dans laquelle,  $R^4$  et  $R^5$  représentent chacun un radical organique ne contenant pas plus de 8 atomes de carbone, choisi parmi les radicaux hydrocarbyle, halogénohydrocarbyle et cyano-alcoyle inférieur, et  $n$  est un nombre moyen d'environ 10 à 15.000 ou plus.

40 Les polydiorganosiloxanes à groupes terminaux silanol sont

bien connus dans la technique et peuvent contenir des groupes  $R^4$  et  $R^5$  différents, par exemple  $R^4$  peut être méthyle alors que les groupes  $R^5$  peuvent être phényle et/ou bêta-cyano-éthyle. De plus, on englobe dans la série de polydiorganosiloxanes utilisables pour la présente invention divers copolymères de motifs diorganosiloxanes variés, par exemple les copolymères à terminaison silanol formés de motifs diméthylsiloxane, diphenylsiloxane et méthylphénylsiloxane ; des copolymères de motifs diméthylsiloxane, méthylphénylsiloxane et méthylvinylsiloxane, etc. De préférence, au moins 50 % des groupes  $R^4$  et  $R^5$  des polydiorganosiloxanes à terminaison silanol sont des groupes méthyle. Les radicaux hydrocarbyle, halogénohydrocarbyle et cyano-alcoyle inférieur ( $R^4$  et  $R^5$ ) peuvent être choisis parmi les radicaux indiqués à propos de R et  $R^1$ .

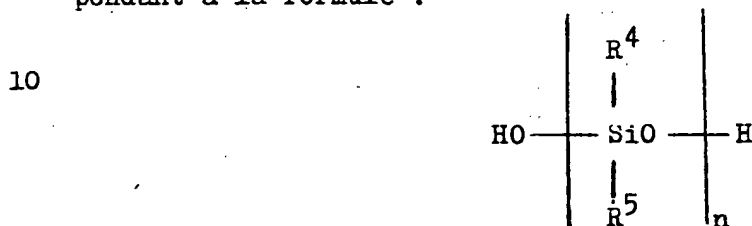
On peut également utiliser un mélange de divers polydiorganosiloxanes à terminaison silanol. Les matières à terminaison silanol qu'on utilise dans les compositions VTA ont été définies comme des polydiorganosiloxanes mais elles peuvent contenir également des petites proportions, par exemple jusqu'à 20% environ, de motifs monoorganosiloxanes tels que des motifs monoalcoylsiloxanes, notamment le monométhylsiloxane et le monophénylsiloxane. La technique concernant l'incorporation de motifs de monoalcoylsiloxanes dans les compositions VTA est décrite dans le brevet E.U.A. N° 3.382.205 dont les enseignements sont incorporés à titre de référence dans la présente demande. Les matières à terminaison silanol peuvent également contenir des motifs de triorganosiloxanes tels que des motifs trialcoylsiloxanes, par exemple des motifs triméthylsiloxane, tributylsiloxane, et triphénylsiloxane. Les matières à terminaison silanol peuvent encore contenir des motifs t-alcoxysiloxanes, par exemple t-butoxysiloxane, t-pentoxysiloxane et t-amylloxysiloxane. On peut obtenir des résultats efficaces si l'on utilise les motifs t-alcoxysiloxanes en combinaison avec un polydiorganosiloxane à terminaison silanol de formule (4) en une quantité suffisante pour former un polymère dans lequel le rapport des motifs t-alcoxysiloxanes au silanol est de 0,05 à 0,9 et, de préférence, de 0,2 à 0,8 motif t-alcoxydialcoylsiloxys par groupe silanol. De nombreux t-alcoxysiloxanes, qui peuvent faire partie des matières à terminaison silanol, sont décrits dans le brevet E.U.A. N° 3.438.930 dont les enseignements sont incorporés à titre de référence dans la présente demande.

Les polydiorganosiloxanes à terminaison silanol qu'on utilise



selon l'invention peuvent aller de fluides dilués de faible viscosité jusqu'à des gommes visqueuses, selon la valeur de  $\underline{n}$  et la nature des groupes organiques représentés par  $R^4$  et  $R^5$ .

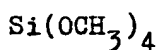
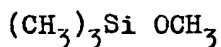
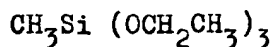
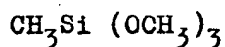
Suivant le mode de mise en oeuvre préféré de l'invention, la  
 5 valeur moyenne de  $\underline{n}$  est de 200 à 5000 et, pour limiter encore plus l'accroissement de la viscosité pendant le mélange des composants, on incorpore également un second fluide à terminaison silanol, répondant à la formule :

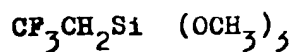
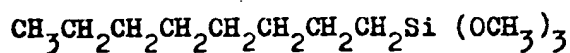


15 Dans cette formule,  $R^4$  et  $R^5$  sont tels que définis précédemment et  $\underline{m}$  a une valeur moyenne de 2 à 15. La présence de ce second fluide à terminaison silanol dans la composition VTA selon l'invention empêche une augmentation nuisible de la viscosité lors du mélange initial des composants de la composition VTA

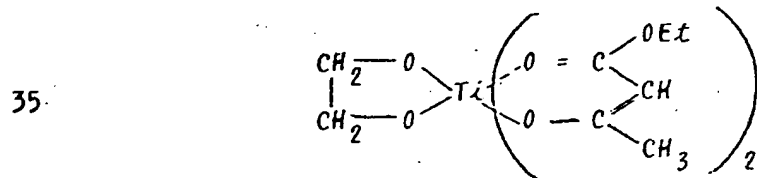
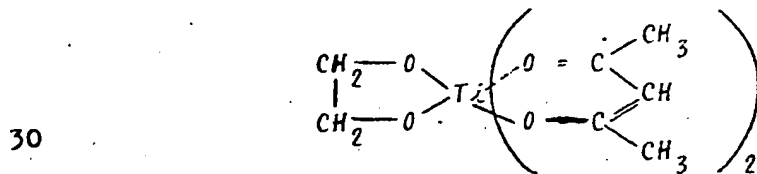
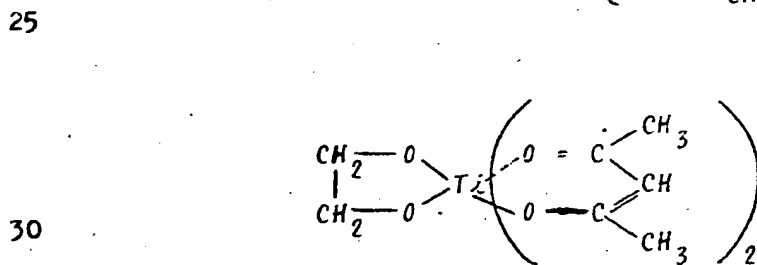
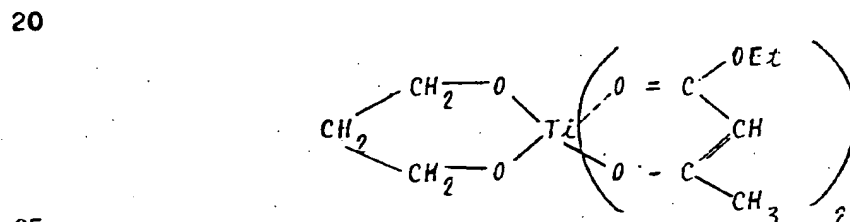
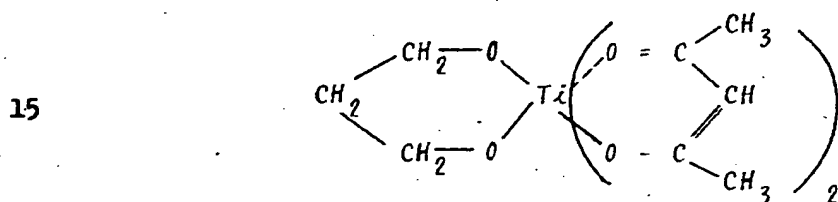
20 De préférence, le fluide à terminaison silanol est présent à raison d'environ 1 à 6 parties par 100 parties en poids du fluide à terminaison de chaîne silanol de formule (4). Un inconvénient de ce second fluide à terminaison silanol est qu'il ralentit la vulcanisation quand il est présent dans la composition VTA.

25 Parmi les silanes qui conviennent pour les compositions VTA, on citera les suivants :

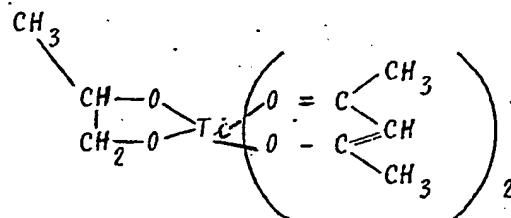




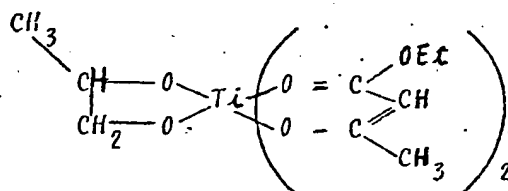
Parmi les chélates de titane (catalyseurs) de formule (2)  
 10 qu'on peut utiliser dans les compositions VTA selon l'invention, on  
 citera les composés suivants :



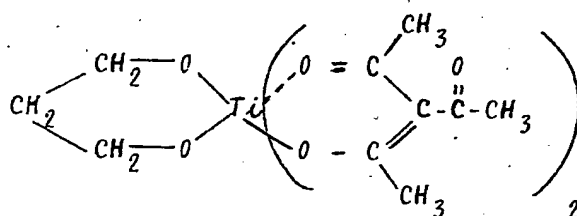
5



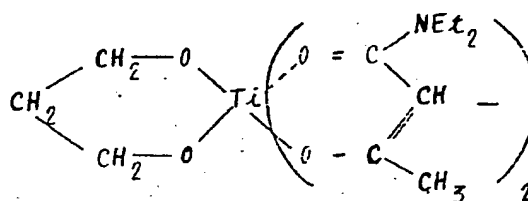
10



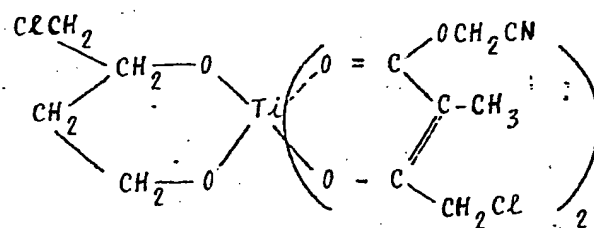
15



20

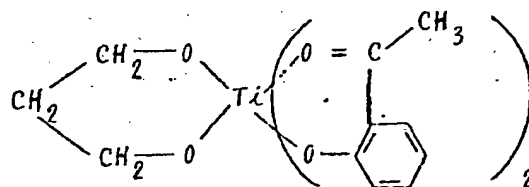


25



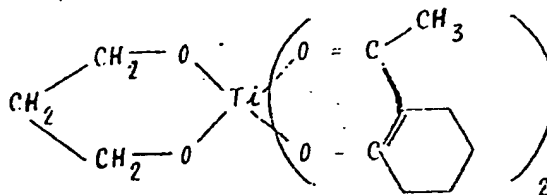
30

35

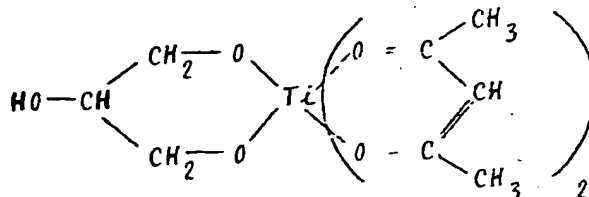


40

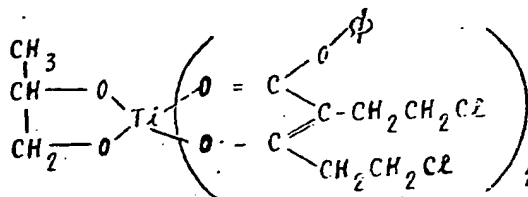
5



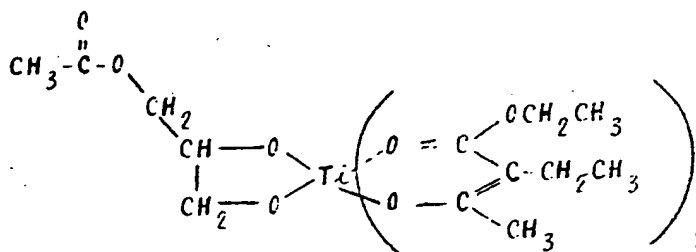
10



15



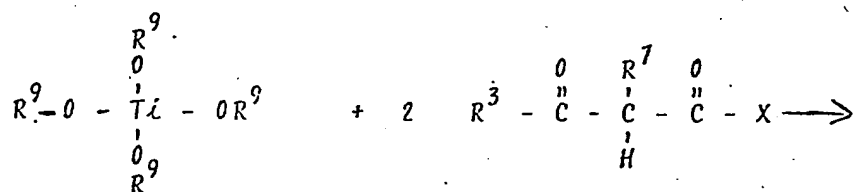
20



25

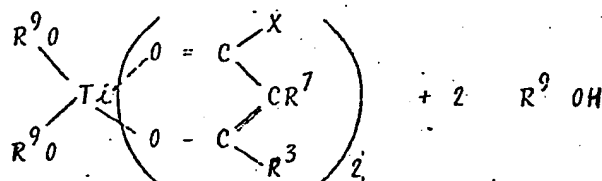
D'autres exemples seront évidents pour les spécialistes à la lecture de la description des divers substituants que peut comporter le titane.

Pour préparer les alcanedioxy-chélates de titane, on peut ajouter d'abord un composé bêta-dicarbonylique, par exemple une bêta-dicétone ou un bêta-céto-ester, à un ortho-ester de titane d'un alcool aliphatique inférieur. Cette réaction est représentée par l'équation suivante :



5

10

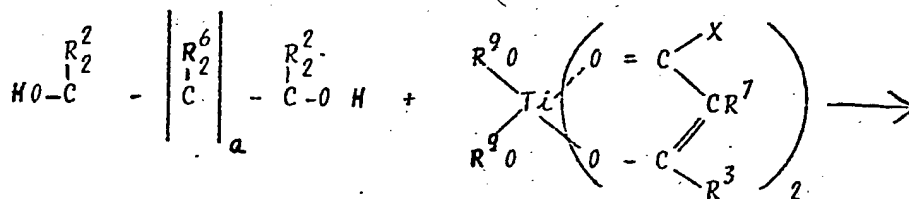


De préférence, on utilise deux moles du composé bêta-dicarbonylique par mole du composé de titane. Le solvant préféré est le toluène et on l'utilise avantageusement à raison de 0,5 à 10 parties par partie de titanate d'alcoyle. Dans les formules ci-dessus,  $R^9$  est un radical alcoyle inférieur de 1 à 8 atomes de carbone, alors que  $R^3$ ,  $R^7$  et  $X$  sont tels que définis précédemment. On préfère utiliser des proportions stoechiométriques de réactifs car on évite ainsi le problème d'élimination des matières premières qui n'ont pas réagi.

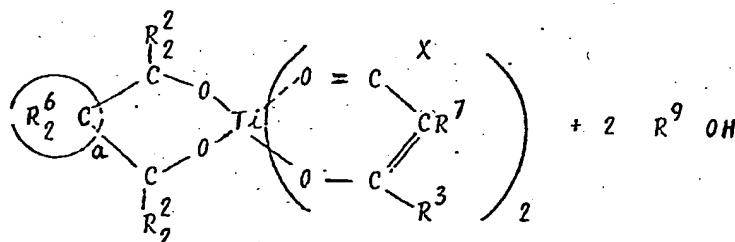
Le second stade de préparation comporte la réaction de la composition de dialcoxy-chélate de titane (qui vient d'être décrite) avec un alcanediol. Cette réaction est représentée par l'équation suivante :

25

30



35



40

Dans ces formules,  $R^2$  et  $R^6$  sont tels que définis précédemment. Dans ce cas encore, on préfère que les quantités de réactifs soient stoechiométriques. Si l'on utilise un excès d'alcanediol, seulement l'un des groupes hydroxyliques d'une partie du diol réagira avec le titane par échange de groupes alcoxy pour former des titanates substitués par hydroxyalcoxy. En dehors du produit recherché, cette réaction d'échange des groupes alcoxy, en utilisant le diol, peut également aboutir à la formation de petites quantités de matières polymères dans lesquelles un groupe hydroxy du diol réagira avec un chélate de titane alors que le second groupe hydroxy réagira avec le second chélate de titane pour former un dimère. Un trimère et un tétramère peuvent également être formés de la même façon. L'utilisation d'une quantité importante de solvant, par exemple 2 à 20 parties de toluène par partie de dialcoyltitanates chélatés, tend à diminuer la formation du trimère et du tétramère.

On préfère lorsque le composé dicarboxylique est un ester alcoylique inférieur d'un acide acéto-acétique, que la température soit maintenue au-dessous de 70°C. Le composé dicarboxylique préféré est un ester alcoylique inférieur d'acide acéto-acétique. Le groupe alcoyle peut être à chaîne droite ou ramifiée. Les acéto-acétates préférés sont les acéto-acétates de méthyle, d'éthyle, de propyle, d'isobutyle, de pentyle, d'hexyle, d'heptyle et d'octyle. On préfère tout spécialement l'acéto-acétate d'éthyle. On préfère également que  $R^9$  soit un radical isopropyl car ce dernier produit, par échange de groupes alcoxy conduit à l'alcool isopropylique. On peut alors éliminer cet alcool sous forme d'un azéotrope en utilisant du toluène comme agent azéotropique dans chacune des deux réactions décrites plus haut.

L'utilisation d'un solvant n'est pas nécessaire mais préférée. Outre le toluène, on peut utiliser du benzène, du xylène, de l'hexane ou tout autre solvant choisi parmi les solvants bien connus servant à l'élimination azéotropique d'un alcool formé dans la solution.

Un ingrédient facultatif, formant quand il est présent avec le chélate de titane un nouveau système de co-catalyseur, est un sel d'un acide carboxylique, et/ou un alcoolate, et/ou un dérivé hydroxy ou oxy d'un métal allant du plomb au manganèse inclus dans la série électromotrice des métaux. Les métaux de cette série comprennent le plomb, l'étain, le nickel, le cobalt, le fer, le cadmium, le chrome, le zinc et le manganèse. Le métal préféré est l'étain. Les acides carboxyliques servant à préparer les sels de ces métaux peuvent être

monocarboxyliques ou dicarboxyliques et les sels métalliques peuvent être solubles ou insolubles dans le polydiorganosiloxane à terminaison silanol. On préfère que les sels soient solubles dans ce polydiorganosiloxane car on facilite ainsi une dispersion uniforme du sel dans le mélange de réaction.

Parmi les sels métalliques qu'on peut utiliser, on citera notamment : les naphtéates de zinc, de plomb et de cobalt, le 2-éthylhexanoate de fer, les octanoates de cobalt, de zinc, de plomb, de chrome et d'étain. Les sels métalliques utilisables sont notamment ceux dans lesquels l'ion métallique contient un substituant hydrocarboné, comme par exemple le tris-ubérate de carbométhoxyphénylétain, le tricéroate d'isobutylétain, le trioctotitanate de cyclohexényl-plomb, le dibutyrate de diméthylétain, le diacétate de dibutylétain, le dilaurate de dibutylétain, le diacétate de divinylétain, le dibenzoate de dibutylétain, le dioctanoate, le maléate et l'adipate de dibutylétain, le bis-trichlorobenzoate de diisoamylétain, le diformiate de diphenyl-plomb, le diacétate de dibutylétain, le bis-monochloracétate de dicyclopentyl-plomb, le di-2-pentanoate de dibenzyl-plomb, le di-2-hexénoate de diallyl-plomb, le tartrate de triéthylétain, l'acétate de tributylétain, l'acétate de triphénylétain, l'acrylate de tricyclohexylétain, le téréphthalate de tritolylétain, l'acétate de tri-n-propyl-plomb, le succinate de tristéaryl-plomb, le p-méthylbenzoate de trinaphtyl-plomb, le cyclohexényl-acétate de triphényl-plomb, l'éthylmalonate de triphényl-plomb, etc.

Les alcoolates qu'on peut utiliser pour la mise en oeuvre de l'invention comprennent notamment le diméthylate de dibutylétain, le diéthylate de diméthylétain, le dibutylate de dibutylétain, le tétra-isopropylate d'étain, le tétraméthylate d'étain et le méthylate de tributylétain.

La quantité du sel, oxyde ou alcoolate métallique qu'on peut utiliser dépend de l'accélération désirée lors de la vulcanisation, de sorte qu'on peut incorporer toute quantité désirée d'un tel sel, oxyde ou alcoolate jusqu'à la dose maximale efficace permettant d'accélérer la vulcanisation. L'oxyde ou l'hydroxyde métallique contient aussi, de préférence, des groupes hydrocarbyle ou hydrocarbyle substitué, liés à l'ion métallique. D'une façon générale, aucun avantage spécial ne découle de l'utilisation de plus de 5% environ d'un sel métallique par rapport au poids du polydiorganosiloxane à terminaison silanol. De préférence, si l'on utilise un tel

sel métallique, sa proportion est comprise entre environ 0,01 et 2,0 % en poids par rapport au poids du polydiorganosiloxane.

Pour préparer les compositions VTA selon l'invention, on mélange simplement le ou les silanes de formule (1), comportant en moyenne au moins 2,01 environ radicaux alcoxy liés au silicium par atome de silicium et le co-catalyseur contenant un chélate de titane et le composé métallique, avec le polydiorganosiloxane à terminaison silanol. Pendant le mélange, les composants sont de préférence à la température ambiante. Etant donné que les silanes tendent à s'hydrolyser par contact avec l'humidité, on doit prendre soin d'exclure l'humidité pendant l'introduction des silanes dans le polydiorganosiloxane à terminaison silanol. De même, on doit prendre soin que le mélange du silane, du co-catalyseur et du polydiorganosiloxane à terminaison silanol soit conservé dans des conditions pratiquement anhydres si le mélange doit être stocké pendant une période prolongée avant sa conversion en composition qui doit être vulcanisée en un produit de caoutchouc siliconique, solide et élastique. D'autre part, si l'on désire que le mélange soit vulcanisé immédiatement après le mélange du silane, du co-catalyseur et du polydiorganosiloxane, aucune précaution spéciale n'est exigée et on peut mélanger les ingrédients et leur donner la forme dans laquelle on désire vulcaniser la composition.

La proportion du silane qu'on mélange avec le polydiorganosiloxane à terminaison silanol peut varier entre de larges limites. Cependant, pour obtenir les meilleurs résultats, on préfère ajouter un excès de 1 mole de silane par mole de groupes silanol dans les polydiorganosiloxanes à terminaison silanol. On obtient une vulcanisation satisfaisante en utilisant, par exemple de 1,0 à 10 moles de silane par mole de groupes silanol dans le polydiorganosiloxane. Aucun inconvénient particulier ne découle de l'utilisation de plus de 10 moles de silane par mole du polydiorganosiloxane, sauf que le produit obtenu est plus résineux et que sa vulcanisation est plus lente. La température à laquelle on mélange le silane avec le polydiorganosiloxane à terminaison silanol n'est pas critique et on utilise normalement la température ambiante.

On peut effectuer le mélange en présence d'un solvant inerte (c'est-à-dire un solvant qui ne réagit pas avec le silanol ou les groupes alcoxy sur le silicium). Parmi les solvants appropriés, on mentionnera les hydrocarbures comme le benzène, le toluène, le xylène ou les éthers de pétrole ; les solvants halogénés comme le



perchloéthylène ou le chlorobenzène, ainsi que les éthers organiques comme l'éther dibutylique ou diéthylique ; les cétones comme la méthylisobutylcétone et les polysiloxanes fluides ne contenant pas de groupes hydroxyliques. La présence d'un solvant est spécialement  
5 avantageuse quand le polydiorganosiloxane à terminaison silanol est une gomme d'un poids moléculaire élevé. Le solvant réduit la viscosité globale de la composition et facilite la vulcanisation. On peut conserver les compositions VTA dans le solvant jusqu'au moment de s'en servir. Cette caractéristique est spécialement avan-  
10 tageuse quand une composition gommeuse est destinée à former des revêtements.

Les compositions VTA selon l'invention sont stables en l'absence d'humidité. On peut en conséquence les emmagasiner pendant des périodes prolongées sans aucun effet fâcheux. Pendant cette pé-  
15 riode de stockage, les propriétés physiques des compositions VTA ne subissent aucun changement notable. Cette caractéristique présente un intérêt spécial sur le plan industriel ou commercial du fait qu'elle assure qu'une fois que la composition VTA a été préparée à une certaine consistance et en vue d'une durée donnée de vulcanisa-  
20 tion, aucune de ces deux propriétés ne changera notablement pendant le stockage. La stabilité au stockage constitue la seconde caractéristique, par ordre d'importance des compositions selon l'invention, car seule la rapidité de la vulcanisation est un facteur encore plus important pour rendre les produits de l'invention d'un intérêt  
25 spécial comme ingrédient des compositions VTA.

Pour préparer les compositions VTA, on dispose d'un vaste choix de composants. En règle générale, les composants sont choisis en fonction des propriétés qu'on désire conférer au caoutchouc sili-  
conique vulcanisé. C'est ainsi qu'avec un silane donné, on peut  
30 aboutir à une certaine modification des propriétés du caoutchouc vulcanisé en changeant le poids moléculaire (mesuré par la viscosité) du polydiorganosiloxane à terminaison silanol. Dans un système donné, à mesure que la viscosité de la matière première à terminai-  
son silanol augmente, on observe une élévation du pourcentage d'al-  
35 longement du caoutchouc vulcanisé. D'autre part, avec une matière moins visqueuse, la vulcanisation est plus serrée de sorte que le caoutchouc vulcanisé présente un plus faible allongement et une plus grande dureté.

On peut utiliser les compositions VTA, préparées par mélange  
40 du nouveau co-catalyseur et du silane avec le polydiorganosiloxane

à terminaison silanol, sans aucune modification supplémentaire pour de nombreuses applications d'obturation, de calfeutrage ou de revêtement et il suffit de placer les compositions à l'endroit voulu et leur permettre de durcir par exposition à l'humidité atmosphérique.

- 5 Lors de l'exposition des compositions à l'humidité atmosphérique, même si ces compositions ont été stockées pendant une période aussi prolongée qu'un an ou plus, une "peau" se forme sur les compositions peu de temps après l'exposition. Le temps nécessaire pour la formation de cette peau varie d'un minimum de 20 minutes environ à un  
10 maximum de l'ordre de 2 heures. La durée de la vulcanisation de la composition VTA en un produit caoutchouteux est comprise entre 4 et 12 heures, le tout à la température ambiante.

Les silanes de formule (1) sont bien connus et sont décrits, par exemple, dans le brevet E.U.A. N° 2.843.555.

- 15 Quand on utilise un silane comme agent de réticulation,  $m$  est égal à 1 et le silane préféré est  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ . Quand on désire un agent d'allongement de chaîne en combinaison avec l'agent de réticulation,  $m$  est égal à 2 de sorte que le silane est difonctionnel. Le silane difonctionnel préféré est  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ . La présence  
20 d'un agent d'allongement de chaîne se traduit par la formation d'un produit vulcanisé final dont l'élasticité est plus grande. On aboutirait au même résultat si l'on utilisait un fluide à terminaison silanol ayant un poids moléculaire plus élevé, mais l'emploi d'un tel fluide d'un poids moléculaire plus élevé provoque une viscosité  
25 beaucoup plus forte de la composition vulcanisable, il en résulte les difficultés de manutention d'une matière extrêmement visqueuse.

- Quand on veut améliorer le module d'élasticité, on incorpore dans la composition VTA un silane de formule (1) dans lequel  $m$  est égal à 3. Le silane préféré de ce type est  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$ . L'emploi  
30 d'un silane monofonctionnel de terminaison de chaîne en combinaison avec les silanes de réticulation et, facultativement, d'allongement de chaîne qui ont été décrits plus haut, n'aboutit pas seulement à l'élévation du module d'élasticité mais, fréquemment, à une amélioration de l'adhérence des compositions vulcanisées aux substrats.

- 35 Les polydiorganosiloxanes à terminaison silanol de formule (3) qu'on préfère pour l'utilisation avec le silane de réticulation décrit plus haut, sont des polydiorganosiloxanes ayant une viscosité comprise entre environ 300 et 1.300.000 cp à 25°C. Les polydiorganosiloxanes préférés sont les polydiméthylsiloxanes contenant envi-  
40 200 à 3000 motifs diméthylsiloxo par molécule et pouvant contenir

quelques groupes triméthylsiloxyle. La présence de groupes alcoxy tertiaires, tels que t-butoxy, améliore également l'adhérence des matières VTA selon l'invention à des substrats particuliers.

D'une façon générale, selon le mode de mise en oeuvre préféré de l'invention, R est un radical alcoyle n'ayant pas plus de 4 atomes de carbone,  $R^1$  est un radical alcoyle n'ayant pas plus de 4 atomes de carbone,  $R^2$  est un atome d'hydrogène,  $R^3$  est un radical alcoyle n'ayant pas plus de 4 atomes de carbone, au moins 50 % des groupes représentés par  $R^4$  et  $R^5$  sont des radicaux méthyle, le complément étant des radicaux phényle, et  $n$  est un nombre de 10 à 15000.

Les silanes préférés qu'on utilise dans les compositions VTA contiennent en moyenne de 2,05 à 3 groupes alcoxy liés au silicium par atome de silicium lorsqu'on utilise un fluide ayant des groupes terminaux qui contiennent deux groupes silanol. Si le nombre de groupes alcoxy est de 2, il en résulte simplement un allongement de la chaîne. La notion "moyenne" dans ce contexte désigne le quotient du nombre de groupes alcoxy liés au silicium par le nombre total de molécules de silane dans la composition VTA. Bien entendu, ce nombre peut descendre au-dessous de 2 quand le polydiorganosiloxane à terminaison silanol contient plus de deux groupes silanol par molécule. Il en est ainsi dans le cas d'une ramification de la chaîne dans le polydiorganosiloxane et une absence d'arrêt de chaîne par des groupes non réactifs tels que les groupes t-butoxy, alcoyle ou triméthylsilyle.

Le co-catalyseur préféré du type chélate de titane comprend un dialcoolate de dialcoyl-étain, comme le diméthylate de dibutyl-étain, le diéthylate de diméthyl-étain, le diméthylate de diméthyl-étain, et les autres composants préférés comprennent des sels d'hydroxyalcoyl-étain, comme par exemple l'oléate d'hydroxy-diméthyl-étain et l'oléate de dihydroxyméthyl-étain. L'oxyde de dibutyl-étain solubilisé est également un catalyseur très efficace. On peut se procurer ce produit chez Argus Chemical Corp. 633, Court Street, Brooklyn, New York 11231.

Les compositions VTA préférées contiennent également des charges. Les charges préférées sont constituées par des silices traitées par un silazane faisant l'objet de la demande de brevet E.U.A. N° 789.352 déposée le 6 janvier 1969 au nom de Smith. On utilise avantageusement les charges à raison d'environ 10 à 100 parties par 100 parties du polydiorganosiloxane à terminaison silanol.

Pour préparer une charge traitée par un silazane, on peut procéder de la façon suivante : on met en contact une silice fumée avec de l'ammoniac pendant environ 90 minutes à 25°C avec agitation. On ajoute un hexaméthylidisilazane à la charge traitée à raison d'environ 20 parties par 100 parties de charge traitée et on chauffe le mélange jusqu'à 130°C environ pendant 2 heures. On ajoute de l'eau en une proportion d'environ 1 partie en poids et on poursuit le chauffage à 130°C pendant 1 heure de plus. On purge la silice traitée avec  $N_2$  à 130°C jusqu'à ce que la teneur en  $NH_3$  soit de 50 ppm.

10 L'agent préféré d'amélioration d'adhérence est l'isocyanurate de 1,3,5-tris-triméthoxysilylpropyle. L'isocyanurate de bis-triméthoxysilylpropyle est également efficace mais moins que le composé préféré.

La proportion préférée de cet agent d'amélioration d'adhérence est de 0,5 à 1 partie par 100 parties en poids du fluide à terminaison silanol de formule (4). En général, on utilise 0,2 à 2 parties de cet agent. On peut utiliser une concentration plus élevée mais on risque de ralentir la vulcanisation de la composition VTA et lorsqu'on désire une vulcanisation rapide, une proportion de 2 parties ou plus de l'agent d'adhérence n'est pas recommandée.

Les compositions VTA selon l'invention peuvent être modifiées par incorporation de divers diluants ou charges. Parmi les nombreuses charges qu'on peut utiliser, on citera le bioxyde de titane, la lithopone, l'oxyde de zinc, le silicate de zirconium, l'aérogel de silice, l'oxyde de fer, la terre d'infusoires, le carbonate de calcium, la silice fumée, la silice traitée par du silazane, la silice précipitée, la silice traitée par l'octaméthylcyclotétrasiloxane, les fibres de verre, l'oxyde de magnésium, l'oxyde chromique, l'oxyde de zirconium, l'oxyde d'aluminium, le quartz concassé, l'argile calcinée, l'amiante, le carbone, le graphite, le liège, le coton, les fibres synthétiques, etc. La silice traitée par du silazane, notamment le produit décrit dans la demande de brevet E.U.A. N° 789.352 précitée, est spécialement appropriée pour incorporation dans les compositions VTA de l'invention. On utilise cette charge à raison d'environ 5 à 200 parties par 100 parties de polydiorganosiloxane à terminaison silanol.

Outre les modifications qu'on apporte aux compositions VTA par addition d'un sel, alcoolate, hydroxyde ou oxyde métallique (accélérateurs de vulcanisation) et par introduction de charges, on peut encore modifier les compositions en incorporant d'autres ingrédients

tels que des agents ignifuges, des stabilisants et des plastifiants tels que des fluides siloxaniques. Les agents ignifuges appropriés sont les composés de platine, l'oxyde d'antimoine, certains hydrocarbures polyhalogénés et des sulfonates organiques.

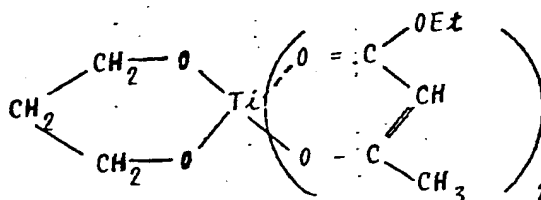
5        Quand les compositions contiennent des ingrédients autres que le silane, le co-catalyseur et le polydiorganosiloxane, on peut ajouter les divers ingrédients dans n'importe quel ordre. Cependant, pour faciliter la fabrication, il est fréquemment avantageux de former un mélange de tous les composants de l'organopolysiloxane  
10 VTA à l'exception du silane et du co-catalyseur, puis à chasser l'humidité du mélange résultant en le maintenant sous vide et finalement à ajouter le silane et le catalyseur à base de chélate de titane, avant d'emballer la composition dans des récipients protégés de l'humidité.

15        Les compositions VTA selon l'invention conviennent particulièrement pour des applications de calfeutrage et d'obturation dans les cas où l'adhérence à des surfaces variées est un facteur important. Par exemple, on peut utiliser ces matières pour le calfeutrage chez les particuliers ou dans des entreprises industrielles,  
20 par exemple dans des bâtiments, des usines et aussi pour la fabrication de véhicules automobiles et dans toutes les autres applications qui exigent l'adhérence à des substrats divers comme la maçonnerie, le verre, les matières plastiques, les métaux et le bois.

La préparation des alcanedioxy-cnélates d'acétoacétate ou d'acétoacétonate d'éthyle, selon l'invention, est décrite dans la demande de brevet E.U.A. N° 104.488 déposée le 4 Janvier 1971 aux  
25 noms de S.D. Smith et S.B. Hamilton. Comme il a été expliqué dans cette demande, pour préparer le bis-éthylacétoacétate de di-isopropyl-titane, qu'on utilisera dans les exemples ci-après, on procède de la façon suivante .  
30

On ajoute 268 parties d'acétoacétate d'éthyle à 294 parties de titanate de tétraisopropyle avec agitation au cours de 2 heures. On poursuit pendant 2 heures de plus l'agitation de ce mélange de réaction qui est légèrement exothermique, après quoi on élimine  
35 par distillation l'alcool isopropylique formé. On ajoute rapidement 78,5 parties de 1,3-propanediol au bis(éthyl-acétoacétate) de di-isopropyl-titane résultant et on laisse le mélange de réaction à température ambiante mais sous agitation pendant 3 heures. On effectue une distillation lente à une température de 61 à 68°C dans  
40 une colonne de vigreux chauffée sous un léger vide pour chasser

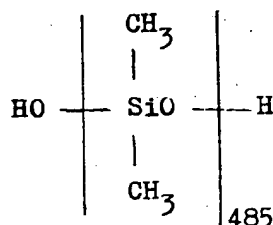
l'alcool isopropylique formé et pour déplacer l'équilibre en fa-  
 veur du produit désiré. Vers la fin de la distillation, on ajoute  
 80 parties de benzène anhydre au résidu d'alcool isopropylique  
 (après azéotropie) et finalement on utilise une distillation sous  
 vide poussé. On obtient 388 parties d'un produit qui est de couleur  
 orange jaunâtre et qui est un liquide visqueux non transparent à la  
 température ambiante mais un liquide non visqueux à 67°C. Les spec-  
 tres dans l'infrarouge et de RMN confirment que la structure est  
 celle qu'on prévoyait. On constate que le poids moléculaire du pro-  
 duit est de 437 et son analyse élémentaire indique 47,6% de carbone,  
 6,6% d'hydrogène et 12,4% de titane, alors que les valeurs théori-  
 ques sont respectivement 47,4% de carbone, 6,3% d'hydrogène et  
 12,6% de titane. Ce produit répond à la formule :



Les exemples suivants, dans lesquels toutes les proportions  
 sont en poids, servent à illustrer l'invention sans aucunement en  
 limiter la portée :

#### 25 EXEMPLE 1

On prépare un composé de base contenant 100 parties d'un fluide  
 de polydiméthylsiloxane à terminaison silanol, ayant une viscosité  
 de 3000 cp et répondant à la formule :



35 7,0 parties de silice fumée, ayant été traitée avec l'octaméthylcy-  
 clotétrasiloxane et ayant une surface de contact de 200 m<sup>2</sup>/g, 11,0  
 parties de silice fumée traitée par l'hexaméthylidisilazane et ayant  
 également une surface de contact de 200 m<sup>2</sup>/g et 2,5 parties d'un  
 polydiméthylsiloxane à terminaison silanol ayant un faible poids  
 40 moléculaire et contenant 6,2% de groupes hydroxyle.

A 100 parties de ce composé de base, on ajoute 4,3 parties de méthyltriméthoxysilane, 0,75 partie de bis(éthylacétoacétate) de 1,3-propane dioxytitane, 0,75 partie d'isocyanurate de 1,3,5-tris-triméthoxysilylpropyle et 0,07 partie de diméthylate de dibutyl-  
 5 étain. On prépare un produit-témoin qui contient tous les mêmes ingrédients sauf l'isocyanurate. Les propriétés de ce nouvel obturant et du produit-témoin sont indiquées dans le tableau suivant :

	Témoin	Nouvel obturant
10 Dureté Shore A	39	43
Résistance à la traction ( $\text{Kg}/\text{cm}^2$ )	25	26
Allongement (%)	300	250
Résistance au déchirement ( $\text{kg}/\text{cm}$ )	4,9	3,8
Résistance au décollement à partir d'un 15 substrat d'aluminium entièrement revêtu ( $\text{kg}/\text{cm}$ )	0,54	4,4

#### EXEMPLE 2

On prépare un composé de base en mélangeant 70 parties d'un polydiméthylsiloxane à terminaison silanol (30.000cp), 30 parties  
 20 d'un polydiméthylsiloxane terminé en partie par le t-butoxy et partiellement à terminaison silanol (3000 cp) ayant un rapport OH/t-butoxy de 2,76, 2,7 parties d'un polydiméthylsiloxane à terminaison silanol d'un faible poids moléculaire contenant 6,2% en poids de groupes hydroxyliques et 27 parties d'une silice fumée traitée par  
 25 l'hexaméthylidisilazane ayant une surface de contact de  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ .

A 100 parties de ce composé de base, on ajoute 4,3 parties de méthyltriméthoxysilane, 0,75 partie de bis(éthylacétoacétate) de 1,3-propane-dioxytitane, 0,75 partie d'isocyanurate de 1,3,5-tris-triméthoxysilylpropyle et 0,05 partie de diméthylate de dibutyl-  
 30 étain. Les propriétés de ce nouvel obturant et du produit-témoin ne comprenant pas d'isocyanurate sont indiquées dans le tableau suivant :

	Témoin	Nouvel obturant
35 Dureté Shore A	41	46
Résistance à la traction ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	51	57
Allongement (%)	680	670
Résistance au déchirement ( $\text{kg}/\text{cm}$ )	25	27
Résistance au décollement à partir d'un 40 substrat d'aluminium entièrement revêtu ( $\text{kg}/\text{cm}$ )	2,7	20

EXEMPLE 3

On prépare un composé de base en mélangeant 70 parties d'un polydiméthylsiloxane à terminaison silanol (65.000 cp), 30 parties de silice fumée traitée avec l'hexaméthylidisilane ( $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ), 30 parties d'un polydiméthylsiloxane terminé en partie par un groupe t-butoxy et terminé en partie par du silanol (3000 cp) ayant un rapport OH/t-butoxy de 2,76, 10 parties d'un fluide siliconique contenant 7 moles % de motifs triméthylsiloxo, 73 moles % de motifs diméthylsiloxo, 20 moles % de motifs méthylsiloxo et contenant 0,5% en poids de OH, et 1 partie de bioxyde de titane (pigment).

A 100 parties de ce composé de base, on ajoute 5,0 parties de méthyltriméthoxysilane, 4,2 parties d'une solution à 18 % en poids de bis(éthylacétoacétate) de 1,3-propanedioxytitane dans de l'acétonitrile et 0,5 partie d'isocyanurate de 1,3,5-tris-triméthoxysilylpropyle. Les propriétés de l'obturant de cet exemple sont indiquées dans le tableau suivant :

Dureté Shore A	32
Résistance à la traction ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	59
Allongement (%)	850
Résistance au déchirement ( $\text{kg}/\text{cm}$ )	27
Taux d'application (g/mn)	150
Résistance au décollement à partir d'un substrat d'aluminium entièrement revêtu ( $\text{kg}/\text{cm}$ )	21,7

Un obturant-témoin, entièrement identique au produit décrit sauf qu'il ne contient pas d'isocyanurate, ne présente qu'une résistance au décollement dans les mêmes conditions de 3,4  $\text{kg}/\text{cm}$  d'un substrat en aluminium entièrement revêtu.

EXEMPLE 4

On prépare un composé de base en mélangeant 100 parties d'un polydiméthylsiloxane à terminaison silanol (7000 cp), 8 parties de silice fumée traitée par l'octaméthylcyclotétrasiloxane ( $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ), 12 parties de silice fumée traitée par l'hexaméthylidisilazane ( $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 7 parties d'une résine siliconique contenant 7 moles % de motifs triméthylsiloxo, 73 moles % de motifs diméthylsiloxo, 20 moles % de motifs méthylsiloxo et contenant 0,5% de OH, et 1 partie de bioxyde de titane (pigment).

A 100 parties de ce composé de base, on ajoute 5,0 parties de méthyltriméthoxysilane, 4,2 parties d'une solution à 18% en poids de bis(éthylacétoacétate) de 1,3-propane-dioxytitane dans l'acétonitrile et 0,5 partie d'isocyanurate de 1,3,5-tris-triméthoxysilyl-



propyle. Les propriétés de cet obturant sont indiquées dans le tableau suivant :

	Dureté Shore A	35
	Résistance à la traction ( $\text{kg/cm}^2$ )	28
5	Allongement (%)	380
	Résistance au déchirement ( $\text{kg/cm}$ )	6,3
	Taux d'application (g/mm)	780
	Résistance au décollement à partir d'un substrat d'aluminium entièrement revêtu ( $\text{kg/cm}$ )	8,2

- 10 On prépare un obturant-témoin contenant les mêmes ingrédients sauf l'isocyanurate. La résistance au décollement de ce produit-témoin est seulement de 1,1  $\text{kg/cm}$ . On détermine la résistance au décollement dans les exemples ci-dessus en utilisant un tamis en acier inoxydable ayant une ouverture de maille de 0,84 mm et une épaisseur de 3,2 mm sur la ligne de liaison.

#### EXEMPLE 5

- On prépare un composé de base en mélangeant 70 parties d'un polydiméthylsiloxane à terminaison silanol (30.000 cp), 30 parties d'un polydiméthylsiloxane terminé en partie par du t-butoxy, du silanol (3000 cp) ayant un rapport OH/t-butoxy de 2,76, 2,7 parties d'un polydiméthylsiloxane à terminaison silanol d'un faible poids moléculaire et contenant 6,2 % en poids de groupes hydroxyle et 27 parties d'une silice fumée traitée par l'hexaméthylsilazane ( $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

- 25 A 100 parties de ce composé de base, on ajoute 4,3 parties de méthyltriméthoxysilane, 0,75 partie de bis(acétylacétonate) d'isopropoxytitane, 0,75 partie de bis(acétylacétonate) d'isopropoxytitane, 0,75 parties d'isocyanurate de 1,3,5-tris-triméthoxysilylpropyle et 0,05 partie de diméthylate de dibutyl-étain. Les propriétés de ce nouvel obturant et du produit-témoin correspondant
- 30 préparé sans isocyanurate sont indiquées dans le tableau suivant :

	Témoin	Nouvel obturant
Dureté Shore A	43	47
35 Résistance à la traction ( $\text{kg/cm}^2$ )	44	49
Allongement (%)	580	550
Résistance au déchirement ( $\text{kg/cm}$ )	20	22
Résistance au décollement à partir d'un substrat d'aluminium entièrement revêtu ( $\text{kg/cm}$ )	1,8	17,2

EXEMPLE 6

On prépare un composé de base en mélangeant 70 parties d'un polydiméthylsiloxane à terminaison silanol (30.000 cp), 30 parties d'un polydiméthylsiloxane en partie par du silanol et en partie par du t-butoxy (3000 cp) ayant un rapport OH/t-butoxy de 2,76, 2,7 parties d'un polydiméthylsiloxane de faible poids moléculaire à terminaison silanol contenant 6,2 % en poids de groupes hydroxyle et 27 parties de silice fumée traitée avec l'hexaméthylidisilazane ( $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

10 A 100 parties de ce composé de base, on ajoute 0,75 partie d'isocyanurate de 1,3,5-tris-triméthoxysilylpropyle, 4,3 parties de méthyltriméthoxysilane et 0,75 partie de bis(acétylacétone) d'isopropoxy-titane. Les propriétés de ce nouvel obturant et du témoin correspondant ne contenant pas d'isocyanurate sont indiquées dans le  
15 tableau suivant :

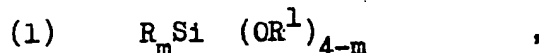
	Témoin	Nouvel obturant
Dureté Shore A	38	41
Résistance à la traction ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	43	46
20 Allongement (%)	650	625
Résistance au déchirement ( $\text{kg}/\text{cm}$ )	21	23
Résistance au décollage à partir d'un substrat d'aluminium entièrement revêtu ( $\text{kg}/\text{cm}$ )	2,17	20

REVENDECATIONS

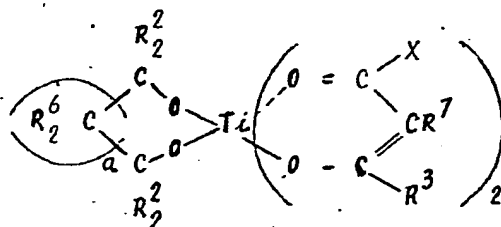
1. Composition fluide, stable sous des conditions sensible-  
ment anhydres et vulcanisable en une matière solide élastique auto-  
liante en présence d'humidité, caractérisée en ce qu'elle comprend

5 -un polydiorganosiloxane à arrêt de chaîne par un groupement  
silanol,

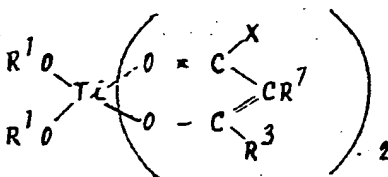
- au moins un silane représenté par la formule :



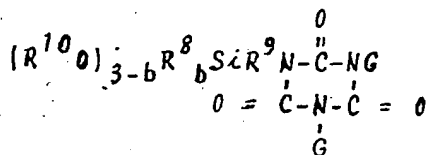
10 - au moins un chélate de titane à titre de catalyseur choisi  
parmi les composés répondant aux formules :



et

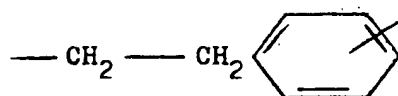


et un agent d'amélioration d'adhérence répondant à la formule :



formules dans lesquelles, G est choisi parmi les radicaux  $R^8$ , les  
radicaux  $(R^{10}O)_{3-b} R^8 Si R^9$ , les radicaux styryle, vinylyle, allyle,  
chlorallyle et cyclohexényle ; R est un radical ne contenant pas  
plus de 8 atomes de carbone environ qui est choisi parmi les radi-  
caux hydrocarbyle, halogénohydrocarbyle et cyano-alcoyle(inf.) ;

$R^1$  est un radical ne contenant pas plus de 8 atomes de carbone environ qui est choisi parmi les radicaux hydrocarbyle, halogénohydrocarbyle et cyano-alcoyle (inf.) ;  $R^2$  est un radical choisi parmi l'hydrogène, les groupes hydrocarbyle ne contenant pas plus de 8 atomes de carbone environ, carboxyalcoyle et halogénohydrocarbyle ne contenant pas plus de 8 atomes de carbone environ, et le nombre total d'atomes de carbone dans le groupe alcanedioxy substitué par les radicaux  $R^2$  et  $R^6$  n'est pas supérieur à 18 ;  $R^3$  est un radical ne contenant pas plus de 8 atomes de carbone environ qui est choisi parmi les radicaux hydrocarbyle, halogénohydrocarbyle et cyano-alcoyle (inf.) ;  $R^6$  peut être choisi parmi les mêmes radicaux que  $R^2$  et peut être en outre un groupe halogéno, cyano, nitro, ester carboxylique, acyle ou hydrocarbyle substitué par un groupe halogéno, cyano, nitro, ester carboxylique ou acyle ;  $R^7$  représente un atome d'hydrogène, un radical hydrocarbyle ne contenant pas plus de 8 atomes de carbone environ, un radical halogénohydrocarbyle ne contenant pas plus de 8 atomes de carbone environ ou un radical acyle ne contenant pas plus de 8 atomes de carbone environ, ou bien conjointement avec  $R^3$ , il peut former ensemble avec les atomes de carbone auxquels ces deux radicaux sont rattachés, des substituants hydrocarbonés cycliques ne contenant pas plus de 12 atomes de carbone environ, ou encore des substituants hydrocarbonés cycliques substitués par des radicaux chloro, nitro, acyle, cyano ou ester carboxylique ;  $R^8$  est un radical choisi parmi les mêmes radicaux hydrocarbyle et halogénohydrocarbyle que  $R$  ;  $R^9$  est un radical divalent choisi parmi les radicaux alcoylène-arylène tels que :



etc ; des radicaux alcoylène tels que éthylène, propylène, butylène, etc ; des radicaux cycloalcoylène tels que cyclopropylène, cyclobutylène, cyclopentylène, cyclohexylène, etc, ainsi que des radicaux  $R^9$  halogénés tels que 1-chloréthylène, etc ;  $R^{10}$  est un radical choisi parmi les mêmes radicaux hydrocarbyle, halogénohydrocarbyle et cyano-alcoyle (inf.) que le radical  $R$  ;  $X$  est un radical ne contenant pas plus de 8 atomes de carbone environ choisi parmi les radicaux hydrocarbyle, halogénohydrocarbyle, cyano-alcoyle, alcoxy, halogénoalcoxy, cyanoalcoxy et amino ;  $m$  représente un nombre de 0 à 3 et sa valeur moyenne par rapport au nombre total de groupes si-

lanes dans la composition est comprise entre 0 et 1,99 ; a est un nombre de 0 à 8 ; et b est un nombre de 0 à 3.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent d'amélioration d'adhérence est l'isocyanurate de 1,3,5-  
5 tris-triméthoxysilylpropyle.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent d'amélioration d'adhérence est l'isocyanurate de bis-1,3-triméthoxysilylpropyle.

4. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce  
10 que  $R^{10}$  est un radical alcoyle.

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que le radical alcoyle  $R^{10}$  est le radical méthyle.